

51

Int. Cl.:

C 09 j, 3/14

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



52

Deutsche Kl.: 22 i2, 3/14

*Abstract*

10  
11

# Offenlegungsschrift 2 131 059

21  
22  
23  
24

Aktenzeichen: P 21 31 059.8

Anmeldetag: 23. Juni 1971

Offenlegungstag: 28. Dezember 1972

Ausstellungsriorität: —

30  
31  
32  
33  
34

Unionspriorität

Datum: —

Land: —

Aktenzeichen: —

54  
55  
56  
57  
58

Bezeichnung: Druckempfindliche Klebstoffe und Verfahren zu ihrer Herstellung

Zusatz zu: —

Ausscheidung aus: —

Anmelder: PPG Industries, Inc., Pittsburgh, Pa. (V. St. A.)

Vertreter gem. § 16 PatG: Hann, M., Dipl.-Chem. Dr. rer. nat., Patentanwalt, 6300 Giessen

72

Als Erfinder benannt: Christenson, Roger Morris; Anderson, Carl Clement; Gibsonia, Pa.  
(V. St. A.)

DT 2131059

**Dr. Michael Mann**  
Patentanwalt  
**635 Bad Nauheim**  
Burgallee 12 b  
Telefon (0 60 32) 52 37.

15. Juni 1971  
H K / W (324)

PPG Industries, Inc., Pittsburgh, Pa., USA

---

**DRUCKEMPFINDLICHE KLEBSTOFFE UND VERFAHREN**  
**ZU IHRER HERSTELLUNG**

---

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung druckempfindlicher Klebstoffe und insbesondere ein Verfahren zur Herstellung druckempfindlicher Klebstoffe aus einem Schmelzgemisch.

Während vieler Jahre waren druckempfindliche Klebstoffe auf Klebstoffe beschränkt, die auf Wasser oder einem Lösungsmittel basierten. Diese Klebstoffe haben ausgezeichnete Klebstoffeigenschaften wie Bindungsstärke, Klebrigkeits und Kohäsionskraft. Diese Klebstoffe haben jedoch mehrere Nachteile. Die auf Wasser basierenden Klebstoffe neigen zu geringer Wasserwiderstandsfähigkeit, können gefrieren, trocken langsam in einem Ofen aus und wirken korrodierend für einige Metalle, während die auf Lösungsmittel basierenden Klebstoffe Feuer- und Explosionsgefahr mit sich bringen und die Verwendung

einer speziellen Expl. si nsprüf- und Ventilationsanlage erfordern und darüberhinaus müssen diese Lösungsmittel-Klebstoffe in Lösungen von etwa 30% Feststoffen oder weniger hergestellt werden. Dies ist ein großer wirtschaftlicher Nachteil, da kostspielige Lösungsmittel, erhöhte Transportkosten und lange Trocken- und Härtungszeiten erforderlich sind.

Um einige dieser Probleme zu verringern, werden Schmelzklebstoffe verwendet. Schmelzklebstoffe sind feste Materialien, welche bis in einen flüssigen Zustand erwärmt, auf ein Substrat aufgetragen und dann in eine adhäsive Form abgekühlt werden. Sie sind 100%ige Feststoffe und erfordern daher keine Lösungsmittel.

100%ige Feststoff-Klebstoffe haben zahlreiche Vorteile. Sie sind nicht nur billiger in ihren Anschaffungskosten, da sie kein Lösungsmittel enthalten, auch die tatsächlichen Frachtkosten sind geringer als bei auf Lösungsmittel oder Wasser basierenden Klebstoffen, da das gesamte zu transportierende Materialgewicht zur Filmbildung beiträgt und im abschließenden Bindungszustand ausgenutzt wird. Die Verpackungskosten für Schmelzgemische sind pro Gewichtseinheit des benutzbaren Produktes geringer als für auf Lösungsmittel oder Wasser basierende Klebstoffe. Bei Schmelzgemischen und anderen 100%igen Feststoffklebstoffen besteht keine Gefriergefahr, auch die Gefahr der Verwendung entflammbarer oder toxischer Lösungsmittel ist beseitigt. Keine Trockenanlage ist erforderlich, um das Wasser oder das Lösungsmittel zu entfernen. Die Stabilität oder Lageralterung ist gewöhnlich bei Schmelzklebstoffen kein Problem, wie es bei auf Wasser oder Lösungsmittel basierenden Zusammensetzungen der Fall ist.

209853/0952

BAD ORIGINAL

Das Hauptproblem bei der Verwendung von Schmelzklebstoffen besteht darin, dass hochmolekulare Materialien erforderlich sind, damit die druckempfindlichen Klebstoffe gute Bindungsstärke und Zähigkeit haben. Schmelzgemische schmelzen notwendigerweise bei niedriger Temperatur und haben demgemäß niedriges Molekulargewicht, um bei Temperaturen flüssig zu werden, bei denen thermische und farbliche Stabilität aufrecht erhalten werden und bei denen temperaturempfindliche Unterlagen nicht beeinträchtigt werden. Daher ist üblicherweise ein Kompromiss zwischen dem Molekulargewicht und der Temperatur zur Aufrechterhaltung brauchbarer Stabilität, Anwendung und Bindungsstärke notwendig. Somit ist die Stärke von Schmelzklebstoffen gewöhnlich viel geringer als diejenige von auf Lösungsmittel basierenden Klebstoffen, die Polymere mit hohem Molekulargewicht enthalten, da die auf Lösungsmittel basierenden Klebstoffe unter Verwendung höher-molekularer Polymeren gebildet werden können.

Es wurde nun gefunden, dass druckempfindliche Klebstoffe, welche aus Schmelzgemischen mit verbesserter Kriechbeständigkeit, Festigkeit und Lösungsmittelbeständigkeit gebildet sind, dadurch hergestellt werden können, dass man die Schmelzgemische ionisierender Strahlung aussetzt. Die verbesserten Eigenschaften ergeben sich aus dem erhöhten Molekulargewicht der Polymere aufgrund der Strahlenbehandlung.

Das erfindungsgemäße Verfahren besteht in einem Erwärmen eines festen strahlenempfindlichen Gemischs, welches klebrige Polymere mit niedrigem Molekulargewicht mit einer Williams' Plastizitätszahl von bis zu etwa 1,5 enthält, und

welches in der Lage ist, einen druckempfindlichen Klebstoff zu bilden; die Erwärmung erfolgt auf eine Temperatur, welche genügend oberhalb des Schmelzpunktes liegt, um das Gemisch als Schmelze zu erhalten. Dann wird das Schmelzgemisch auf eine Unterlage aufgebracht und ionisierender Strahlung ausgesetzt.

Die Standard-Williams'-Plastizitätszahl ist definiert als die sich in mm ergebende Höhe einer Probe von 2 g des festen Polymers in einer Form, die einer Kugel nahekommt, und zwar nachdem ein Plattengewicht von 5000 g für 14 Minuten lang auf die bei 38° C (100° F) gehaltene Probe gelegt wurde.

Mit der Bezeichnung "druckempfindlich" ist die Eigenschaft eines Klebstoffs gemeint, welche es ermöglicht, daß die mit Klebstoff bedeckte Unterlage bei bloßer Berührung mit für Klebstoff aufnahmefähigen Oberflächen an diesen haften. Wenn einmal das mit Klebstoff bedeckte Material die Oberflächen berührt, kann es nicht hin- und herbewegt werden, außer wenn es zuvor von der Oberfläche abgezogen wurde.

Die bevorzugten polymeren Schmelzgemische sind solche mit einer Schmelzviskosität zwischen etwa 500 und 100 000 Centipoise bei etwa 175° C (350° F). Beispiele für Schmelzgemische, die entsprechend der Erfindung verwendet werden können, sind Acrylpolymeren und zwar beispielsweise solche, die durch Polymerisation von Acrylmonomeren, wie Alkylacrylaten und Methacrylaten, gebildet sind, wobei der Alkylrest des Acrylates vorzugsweise von etwa 4 bis etwa 12 Kohlenstoffatome enthält und die Alkylmethacrylate von etwa 6 bis etwa 12 Kohlenstoffatome enthalten, wie Butylacrylat, 2-Äthylhexylacrylat, 2-Äthylhexylmethacrylat, Octylacrylat und Methacrylat und dergleichen, sowie Copolymeren von Acrylverbindungen, wie Copolymeren von Butylacrylat-Vinylacetat oder 2-Äthylhexylacrylat, Vinylacetat und Acrylsäure.

209853/0952

Andere strahlenempfindliche Monomere können dem Schmelzgemisch zugefügt werden, um dem druckempfindlichen Klebstoff gewünschte Eigenschaften zu geben. Beispiele für derartige Materialien sind Polypropylenglykol-Dimethacrylat, Trimethylolpropan-Tri methacrylat und Polybutadien von niedrigem Molekulargewicht und mit einer Carboxyl-Endgruppe. Wenn diese Materialien vorhanden sind, ist es selbstverständlich nicht erforderlich, den Klebstoff auf eine so hohe Temperatur zu erwärmen, wie es erforderlich wäre, wenn diese Materialien nicht vorhanden wären, da die Viskosität des Schmelzgemisches durch sie verringert wird. Normalerweise ist es vorzuziehen, dass das Schmelzgemisch nicht mehr als etwa 20 Gew.-% dieser zusätzlichen Monomeren enthält, und die Formulierung sollte eine genügende Menge eines thermischen Stabilisators enthalten, wie Tetrakis [methylene 3-(3', 5'-di-t-butyl-4'-hydroxyphenyl)-propionat] methan.

Das Schmelzgemisch kann ausserdem verschiedene andere Zusätze, wie Weichmacher, Mittel zur Beeinflussung der Klebrigkeit, Füllstoffe usw. enthalten.

Das Gemisch kann auf übliche Weise auf die Unterlage aufgebracht werden, beispielsweise durch Aufwalzen, Überziehen, Extrudieren und Spritzüberziehen. Das Gemisch wird auf eine Temperatur oberhalb seines Schmelzpunktes erwärmt, um es für eine Zeitperiode flüssig zu halten, die ausreicht, um das Gemisch auf die Unterlage aufzubringen. Nachdem das Gemisch auf die Unterlage aufgebracht wird, kann es sich abkühlen und verfestigen. Das überzogene Unterlagenmaterial wird dann ionisierender Strahlung ausgesetzt, um einen druckempfindlichen Klebstoff mit verbesserten Eigenschaften herzustellen.

Die Unterlage, auf welcher das Schmelzgemisch aufgetragen wurde, kann aus einer Vielzahl von Materialien ausgewählt werden. Da es erwünscht ist, eine spezielle Unterlage mit einem anderen Material zu verbinden, ist es vorzuziehen, die Schmelze in ihrem flüssigen oder fließfähigen Zustand auf eine derartige Unterlage aufzubringen und dann die überzogene Unterlage der ionisierenden Strahlung auszusetzen. Auf diese Weise tritt eine nahezu momentane Verbindung zwischen der Unterlage und dem Gemisch ein. Dies erzeugt eine sehr starke Bindung zwischen dem Überzug und der Unterlage. Die mit Klebstoff überdeckte Unterlage kann dann mit einem gewünschten Material verbunden werden, indem das mit der Unterlage zu verbindende Material nur auf den Überzug gelegt und angedrückt wird.

Substrate können auch *in situ* auf die mit Klebstoff bedeckte Unterlage laminiert werden. Dies bedeutet, dass der Schmelzüberzug auf die Unterlage aufgebracht und das Substrat über den Klebstoff gelegt werden kann. Das gesamte Laminat kann dann der ionisierenden Strahlung ausgesetzt werden, wodurch die Unterlage mit dem Substrat verbunden wird.

Andererseits kann ein druckempfindlicher Klebstofffilm gebildet werden, indem die Schmelze aus einem Abfallmaterial, beispielsweise Silicon-überzogenes Papier aufgebracht und dann das Schmelzgemisch der ionisierenden Strahlung ausgesetzt wird. Das Schmelzgemisch kann dann von dem Abfallmaterial abgezogen und als Film verwendet werden.

Das Schmelzgemisch braucht nur auf eine Temperatur oberhalb des Schmelzpunktes des Gemisches gebracht zu werden, um das Gemisch in einen flüssigen und fließfähigen Zustand zu versetzen und um zu erreichen, dass das Gemisch für eine Zeitdauer fließfähig bleibt, die notwendig ist, um das Gemisch auf das Substrat aufzubringen. Üblicherweise wird das Gemisch auf etwa 120° C bis etwa 200° C erwärmt. 209853/0952

Nachdem das Gemisch aufgebracht wurde, kann man es abkühlen lassen, bis das Gemisch nicht mehr fließfähig ist. Diese Temperatur variiert allgemein zwischen etwa 38° C und 120° C. Man kann das Gemisch jedoch auf Zimmertemperatur abkühlen lassen, bevor die Strahlenbehandlung beginnt.

Die besondere Unterlage, welche verwendet wird, ist nicht kritisch. Wenn der druckempfindliche Klebstoff als Filmklebstoff verwendet werden soll, sollte die Unterlage auf einem Abfallmaterial, beispielsweise silikonbedecktem Papier, Polyäthylen oder anderen üblichen Abfallmaterialien bestehen. Andere Unterlagen, wie Papier, Tuch, Kunststoff, Holz und Metalle können verwendet werden. Es ist natürlich erwünscht, eine Unterlage zu verwenden, die durch die Strahlenbehandlung nicht ernsthaft beeinträchtigt wird.

Wenn die Unterlage, auf welche der Klebstoff aufgebracht werden soll, von der Strahlenbehandlung beeinträchtigt wird oder übermäßig hitzeempfindlich ist, kann der Klebstoff auf ein Abfallpapier aufgebracht; der Strahlung ausgesetzt und danach von dem Abfallpapier auf das gewünschte Unterlagenmaterial übertragen werden.

Die Bezeichnung "Bestrahlung", die hier verwendet wird, bedeutet hochenergetische Bestrahlung und / oder Sekundärenergien, die sich aus der Konversion von Elektronen oder anderen Teilchenenergien in Röntgenstrahlen oder Gammastrahlen ergeben. Während verschiedene Arten der Bestrahlung für diesen Zweck geeignet sind, wie Röntgen- und Gammastrahlen, so hat sich die Strahlung, die durch auf hohe Energie beschleunigte Elektronen erzeugt wird, als sehr bequem und wirtschaftlich anwendbar erwiesen und zu sehr befriedigenden Ergebnissen geführt.

209853/0952

BAD ORIGINAL

Unabhängig von der Art der Strahlung und der Art der Anlage, die zu ihrer Erzeugung oder Applikation verwendet wird, wird ihre Verwendung in der Praxis als im Rahmen der Erfindung angesehen, solange die ionisierende Strahlung wenigstens etwa 100 000 Elektronenvolt äquivalent ist.

Während keine obere Grenze für die Elektronenenergie gegeben ist, die so auf vorteilhafte Weise aufgebracht werden kann, können die in der Praxis erfindungsgemäß erwünschten Effekte erreicht werden, ohne über etwa 20 000 000 Elektronenvolt gehen zu müssen. Je höher die verwendete Elektronenenergie ist, um so größer ist im allgemeinen die Eindringtiefe in den massiven Aufbau des Materials, das behandelt werden soll. Für andere Strahlenarten, wie Röntgen- und Gammastrahlen sind Energieanlagen erwünscht, die dem oben angegebenen Elektronenvoltbereich äquivalent sind.

Die Bezeichnung "Bestrahlung" soll den bekannten Begriff der "ionisierenden Strahlung" umfassen, welche als Strahlung definiert ist, die eine Energie aufweist, welche zur Erzeugung von Ionen oder zum Aufbrechen chemischer Bindungen ausreicht. Hiermit werden auch die Strahlungen wie "ionisierende Teilchenstrahlen" ebenso wie Strahlen umfasst, die als "ionisierende elektromagnetische Strahlen" bezeichnet werden.

Die Bezeichnung "ionisierende Teilchenstrahlen" wird zur Bezeichnung der Elektronenemission oder von hochbeschleunigten Kernteilchen, wie Protonen, Neutronen, Alpha-Teilchen, Deuternen, Beta-Teilchen und dergleichen verwendet, die so gerichtet sind, dass das Teilchen auf die zu bestrahlende Masse geschleudert wird. Geladene Teilchen können mit Hilfe von Spannungsgradienten wie Beschleunigern mit Resonanzkammern, Van der Graaff-Generatoren, Betatrons, Synchrotrons, Cyclotrons,

etc. beschleunigt werden. Neutronenstrahlen können durch Beschießen eines ausgewählten leichten Metalls, wie Beryllium, mit positiven Teilchen hoher Energie erzeugt werden. Teilchenstrahlung kann auch durch die Verwendung eines Atommeilers, radioaktiver Isotope oder anderer natürlicher oder synthetischer radioaktiver Materialien erhalten werden.

"Ionisierende elektromagnetische Bestrahlung" wird erzeugt, wenn ein metallisches Target, wie Wolfram, mit Elektronen geeigneter Energie beschossen wird. Diese Energie wird auf die Elektronen mittels Potentialbeschleunigern von über 0,1 Millionen Elektronenvolt (mev.) übertragen. Neben dieser Art von Bestrahlung, die üblicherweise Röntgenstrahlung genannt wird, kann ionisierende elektromagnetische Bestrahlung, die sich für die Ausführung der Erfindung eignet, mittels eines Kernreaktors (Meilers) oder durch die Verwendung eines natürlichen oder synthetischen radioaktiven Materials, beispielsweise Kobalt-60, erhalten werden.

Verschiedene Arten von Hochleistungselektronen-Linearbeschleunigern sind käuflich, beispielsweise solche, die in einem Bereich von 3 bis 10 mev. arbeiten. Beschleuniger, wie sie beispielsweise in der US-Patentschrift Nr. 2 763 609 und der britischen Patentschrift Nr. 762 953 beschrieben sind, eignen sich für die praktische Ausführung der Erfindung.

Die Schmelzgemische, die hier beschrieben wurden, werden in annehmbarer Weise präpariert, wenn eine Gesamtdosis zwischen etwa 0,2 und etwa 100 Megarad verwendet wird. Ein "rad" ist definiert als diejenige Strahlemenge, die erforderlich ist, um 100 erg pro Gramm des zu behandelnden Materials zu liefern. Ein "Megarad" entspricht  $10^6$  rad. Die Gesamtdosis ist die Gesamtmenge der Strahlung, die von dem Schmelzgemisch aufgenommen würde. Die vorzugsweise aufgenommene Dosis liegt zwischen etwa 0,5 Megarad und etwa 12 Megarad.

Es hat sich gezeigt, dass eine Beziehung zwischen der Williams-Plastizitätszahl der Polymeren des aufzubringenden Schmelzgemischs und der Gesamtbestrahlungsdosis besteht, welche einen wirksamen druckempfindlichen Klebstoff erzeugt. Bei Gemischen mit einer höheren Williams-Plastizitätszahl sollte im allgemeinen die Gesamtbestrahlungsdosis niedriger sein; bei Gemischen mit niedriger Williams-Plastizitätszahl können höhere Bestrahlungsdosen verwendet werden. Wenn beispielsweise Gemische mit einer Williams-Plastizität von etwa 0,6 verwendet werden, ist ein Maximum von etwa 10 Megarad bevorzugt, während, wenn Gemische mit einer Williams-Plastizität von 1,5 verwendet werden, ein Maximum von etwa 5 Megarad vorzuziehen ist. Kombinationen von höheren Williams-Plastizitätszahlen und höheren Bestrahlungsdosen ergeben druckempfindliche Klebstoffe mit geringerer Klebrigkeits jedoch höherer Wärme- und Lösungsmittelbeständigkeit. Kombinationen von niedrigeren Williams-Plastizitätszahlen mit niedrigen Dosen ergeben druckempfindliche Klebstoffe mit niedriger Festigkeit, jedoch höherer Klebrigkeit. Somit kann ein Ausgleich geschaffen werden, um den besonderen Anforderungen an den Klebstoff gerecht zu werden.

Die erfundungsgemäßen bestrahlten Schmelzklebstoffgemische sind insbesondere nützlich für die Herstellung von Laminaten und zum Verbinden von Holz, Papier, Kunststoff, Textilien und anderen Materialien, für welche starke druckempfindliche Klebstoffe erforderlich sind.

Im folgenden werden spezielle Ausführungsbeispiele der Erfindung gegeben, die jedoch nicht auf diese Beispiele beschränkt sein soll, da zahlreiche Veränderungen und Modifikationen im Rahmen des Erfindungsgedankens erfolgen können. Alle Teile und Prozentangaben in den Beispielen und in der Beschreibung sind als Gewichtsangaben zu verstehen, wenn nichts anderes gesagt ist.

#### Beispiel 1

Ein Mischpolymer mit niedrigem Molekulargewicht und einer Williams-Plastizität von 1,02 enthaltend 55 Gew.-% 2-Äthylhexyl-Acrylat, 43 Gew.-% Vinylacetat und 2 Gew.-% Dimethylaminoäthyl-Methacrylat, wurde auf etwa 175° C erwärmt und auf ein Abfallpapier aufgetragen. Danach kühlte es auf Zimmertemperatur ab.

Das beschichtete Abfallpapier wurde dann präpariert, indem es einer Elektronenstrahlquelle ausgesetzt wurde. Der Überzug wurde einer Elektronenstrahlbeaufschlagung bei einer Beschleunigungsspannung von 450 kV und einem Röhrenstrom von 14 Milliampère ausgesetzt. Die aufgenommene Gesamtdosis betrug 8 Megarad.

Der sich ergebende Klebstoff wurde getestet, indem seine Abschälfestigkeit, seine Scherfestigkeit und Plastizität sowohl vor als auch nach der Strahlenbehandlung gemessen wurden.

Die Abschälfestigkeit wurde bestimmt durch Übertragung eines 25,4 Mikron (1 mil) - Filmes des Klebstoffgemisches von einem Abfallpapier auf eine Unterlage aus weichem Polyvinylchlorid mit einer Dicke von etwa 102 Mikron (4 mil). Ein 2,54 cm (1 inch) - Streifen der mit Klebstoff bedeckten Unterlage wurde mit einer

sauberen trockenen Platte aus rostfreiem Stahl unter Verwendung von 4 Strichen mit einer Walze mit einem Gewicht von etwa 2 kg (4,5 pounds) und bei etwa 30 cm (12 inches) pro Minute verbunden. Die verbundene Anordnung wurde etwa 20 Minuten lang bei Raumtemperatur belassen und dann die Belastung gemessen, die erforderlich ist, um den Streifen von der Platte mit einer Geschwindigkeit von etwa 30 cm (12 inches) pro Minute und bei einem Winkel von 180° abzuschälen. Die Ergebnisse wurden in Gramm pro cm (inch) der Breite gemessen.

Die Scherfestigkeit wurde gemessen durch Übertragung des Klebstoffes auf eine etwa 51 Mikron (2 mil) dicke Polyäthylenterephthalat (Mylar) - Folie bei einem Trockenfilmgewicht von etwa 0,00093 bis 0,00124 g / cm<sup>2</sup> (0,006 bis 0,008 gram per square inch). Die bedeckte Mylar-Probe wurde dann auf eine Stahlplatte mit einer Überlappungsverbindung von etwa 1,27 cm x 1,27 cm (1/2 inch x 1/2 inch) aufgebracht. Ein Gewicht von etwa 0,9 kg (2 pounds) wurde an der Mylar-Folie aufgehängt, wobei die Stahlplatte senkrecht gehalten wurde. Es wurde die Zeit bis zur Trennung gemessen. Der Test wurde bei etwa 28° C (73° F) unter einer relativen Luftfeuchtigkeit von 50% ausgeführt. Dieser Test liefert ein Maß für die Kohäsionsfestigkeit und die Fähigkeit, Kohäsionsfestigkeit über eine Zeitperiode aufrecht zu erhalten. Die besten Ergebnisse ergeben sich natürlich für Klebstoffe mit der größten Zeit.

Die folgenden Ergebnisse wurden erhalten:

209853/0952

	Klebstoff vor Bestrahlung	Klebstoff nach Bestrahlung
Williams- Plastizitäts- zahl	1,02	3,57
Abschälfestig- keit (Gramm pro Zoll)	zu weich, um ein Ergebnis zu er- halten	635
Scherfestigkeit	8 min.	420 min.

Beispiel 2

Ein Polymer mit niedrigem Molekulargewicht enthaltend 55 Gew.-% 2-Äthylhexylacrylat, 40 Gew.-% Vinylacetat, 2 Gew.-% Acrylsäure und 3 Gew.-% Diacetonacrylamid wurde wie folgt bereitet:

Ein Behälter wurde mit 20 g 2-Äthylhexylacrylat, 700 g Vinylacetat, 5 g Acrylsäure, 1,5 g Diacetonacrylamid, 1,5 g Azobisisobutyronitril, 100 g Äthylacetat und 9,59 g Isopropylalkohol beladen und auf 75° C erwärmt. Zu dieser Lösung wurde dann schrittweise über eine Periode von 2 Stunden eine Mischung von 900 g 2-Äthylhexyl-Acrylat, 100 g Vinylacetat, 35 g Acrylsäure, 45 g Diacetonacrylamid und 3 g Azobisisobutyronitril hinzugegeben. Die Mischung wurde bei 77 °C gehalten und die Reaktion für weitere 4 Stunden fortgesetzt. Dem Polymer wurden dann 10 g eines Antioxidationsmittels und eines thermischen Stabilisators, ( Irganox 1010 ) hinzugefügt. Das Mischpolymer hatte einen Feststoffgehalt von 56,93%, eine Gardner-Holdt-Viskosität von Z-2 und eine Williams-Plastizitätszahl von 1,03. Das Lösungsmittel wurde verdampft und das Gemisch auf etwa 175° C erwärmt. Die Brookfield-Viskosität des Gemisches betrug 10 800 Centipoise und das Schmelzgemisch wurde auf Abfallpapier aufgebracht und konnte dann abkühlen.  
209853/0952

Das Beschichtungsgewicht betrug etwa 0,00186 g pro cm<sup>2</sup> (0,012 gram per square inch). Die Beschichtung wurde dann einer Elektronenstrahlbeaufschlagung einer Gesamtdosis von 8 Megarad in einer Stickstoffatmosphäre ausgesetzt. Die Williams-Plastizitätszahl wurde auf 2,29 bestimmt.

Die beschichtete Unterlage wurde auf ihre Klebstoffeigenschaften getestet, indem ihre Plastizitätszahl, die Abschälfestigkeit und die Scherfestigkeit wie nach Beispiel 1 sowohl vor als auch nach der Strahlenbehandlung bestimmt wurde. Die Ergebnisse waren die folgenden:

	Klebstoff vor Bestrahlung	Klebstoff nach Bestrahlung
Williams- Plastizitätszahl	1,03	2,29
Abschälfestigkeit für eine Messung (Gramm pro Zoll) zu weich		1450
Scherfestigkeit 5 min.		450 min.

### Beispiel 3

Ein Polymer mit niedrigem Molekulargewicht enthaltend 55 Gew.-% 2-Äthylhexylacrylat, 40 Gew.-% Vinylacetat, 2 Gew.-% Acrylsäure und 3 % N-Vinylpyrrolidonin wurde auf 175° C erwärmt. Die Brookfield-Viskosität betrug 10 000 Centipoise. Das Schmelzgemisch wurde auf Abfallpapier aufgetragen, wo es abkühlen konnte. Die trockene Beschichtungsdicke betrug etwa 39 Mikron (1,5 Mil). Das Schmelzgemisch hatte eine Williams-Plastizitätszahl von 1,13. Die Beschichtung wurde dann einer Elektronenstrahlbeaufschlagung mit Gesamtdosen von 6 und 8 Megarad in einer Stickstoffatmosphäre unterworfen und die Williams-Plastizitätszahl des Überzugs nach 8 Megarad wurde zu 3,12 bestimmt.

209853/0952

Die beschichtete Unterlage wurde auf die Klebstoffeigenschaften getestet, wobei die folgenden Ergebnisse erhalten wurden:

	Klebstoff vor Bestrahlung	Klebstoff nach einer Bestrahlung mit 6 Megarad	Klebstoff nach einer Bestrahlung mit 8 Megarad
Williams-Plastizitätszahl	1,13	-	3,12
Abschälfestigkeit (Gramm pro Zoll)	keine Messung, da zu weich	1000	1030
Scherfestigkeit	10 min.	450 min.	630 min.

#### Beispiel 4

Ein Mischpolymer mit niedrigem Molekulargewicht enthaltend 55 Teile 2-Äthylhexylacrylat, 39 Teile Vinylacetat, 3 Teile Acrylsäure und 3 Teile Diacetonacrylamid wurde auf 175° C erwärmt. Die Brookfield-Viskosität des Gemisches betrug 8000 Centipoise. Die Schmelze wurde auf Abfallpapier aufgetragen, wo sie abkühlen konnte. Die Williams-Plastizitätszahl des Gemisches betrug 0,62, die Scherfestigkeit des beschichteten Substrats nur eine halbe Minute.

Das beschichtete Abfallpapier wurde dann einer Elektronenstrahlbeaufschlagung mit einer Gesamtdosis von 10 Megarad in einer Stickstoffatmosphäre ausgesetzt. Der sich ergebende Klebstoff wurde erneut auf seine Festigkeit getestet. Die Williams-Plastizitätszahl stieg auf 1,85 und die Scherfestigkeit betrug nach der Bestrahlung 30 Minuten.

#### Beispiel 5

Drei Schmelzgemische enthaltend a) 55 Gew.-% 2-Äthylhexylacrylat und 45 Gew.-% Vinylacetat, b) 55 Gew.-% 2-Äthylhexylacrylat, 43 Gew.-% Vinylacetat und 2 Gew.-% Acrylsäure und

209853/0952

c) 55 Gew.-% 2-Äthylhexylacrylat, 40 Gew.-% Vinylacetat, 2 Gew.-% Acrylsäure und 3 Gew.-% Diacetonacrylamid wurden auf 175° C. (350° F) erwärmt. Dort hatten sie Brookfield-Viskositäten von 13600, 8400 und 10800 Centipoise. Abfallpapiere wurden mit den Schmelzgemischen bei 175° C beschichtet. Die sich ergebenden Beschichtungsgewichte betrugen etwa 0,0039 Gramm pro cm<sup>2</sup> (0,025 gram per square inch).

Die Beschichtungen wurden dann einer Elektronenstrahlbeaufschlagung mit Gesamtdosen von 6 und 8 Megarad ausgesetzt und an einen Mylar-Film angeklebt. Der klebstoffbeschichtete Mylar-Film wurde dann mit Platten aus rostfreiem Stahl verbunden und nach einer Alterung von 20 Minuten die Abschälfestigkeit bestimmt. Es wurden folgende Ergebnisse erhalten:

Tabelle I

Probe	Dosis (Megarad)	Abschälfestigkeit (Gramm pro Zoll)
A	6	676
A	8	674
B	6	848
B	8	840
C	6	1090
C	8	893

Beispiel 6

PVC-Streifen wurden mit Gemischen nach Beispiel 5 beschichtet. indem die Gemische bei ihrem Schmelzpunkt auf Abfallpapier aufgetragen wurden, wo man sie abkühlen ließ. Dann wurden sie mit verschiedenen Dosen bestrahlt und auf die PVC-Streifen übertragen. Die Beschichtungsgewichte lagen bei etwa 0,00155 g / cm<sup>2</sup> (0,01 gram per square inch).

2131059

- 17 -

Die Abschälfestigkeit und die Scherfestigkeit der Beschichtungen wurde dann getestet. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle enthalten.

Tabelle II

Beispiel Dosis (Megarad) Abschälfestigkeit Scherfestigkeit (Std)

A	6	-	1,5
A	8	-	2
B	6	1167	2,5
B	8	-	5,5
C	6	651	1,5
C	8	1413	7,5

Die anfängliche Scherfestigkeit der Materialien vor der Bestrahlung war nur 5 Minuten, 10 Minuten und 5 Minuten. Der Einfluß von 8 Megarad der Bestrahlungsbehandlung erhöhte die Scherfestigkeit des Beispiels C von 5 Minuten auf 7 1/2 Stunden.

209853/0952

Patentansprüche:

1. Verfahren zum Herstellen druckempfindlicher Klebstoffe, gekennzeichnet durch Erwärmen eines lösungsmittelfreien strahlenempfindlichen Gemisches, enthaltend ein oder mehrere klebrige Polymere mit niedrigem Molekulargewicht auf eine Temperatur genügend oberhalb des Schmelzpunktes, um das Gemisch im Schmelzzustand zu halten, Aufbringen des Schmelzgemisches auf eine Unterlage und Aussetzen des Gemisches einer ionisierenden Strahlung, wobei die Polymere eine Williams-Plastizitätszahl von bis zu etwa 1,5 haben.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Schmelzgemisch ein Acrylpolymer enthält.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Gemisch einer Gesamtdosis von etwa 0,5 bis 12 Megarad ausgesetzt wird.
4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Unterlage ein Abziehmateriale ist.
5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Unterlage aus Polyvinylchlorid, Materialien auf Cellulosebasis, Metallfolie, Polyester oder Tuch besteht.
6. Verfahren nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Klebstoffbeschichtung auf dem Abziehmateriale auf eine andere Unterlage laminiert wird.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Klebstoffbeschichtung von dem Abziehmateriale getrennt wird.

209853/0952

BAD ORIGINAL

8. Verfahren zum Verbinden von Materialien, gekennzeichnet durch Erwärmen eines festen strahlenempfindlichen Gemisches enthaltend ein oder mehrere klebrige Polymere mit niedrigem Molekulargewicht und einer Williams-Plastizitätszahl von bis zu 1,5, welches in der Lage ist, nach Bestrahlung einen druckempfindlichen Klebstoff zu bilden, auf eine Temperatur genügend oberhalb des Schmelzpunktes, um das Gemisch als Schmelze aufrecht zu erhalten, Aufbringen des Schmelzgemisches auf eine Unterlage, Aussetzen des Gemisches einer ionisierenden Strahlung und Andrücken eines zweiten Substrates an den Klebstoff, wodurch ein Laminat aus Unterlage, Klebstoff und Substrat gebildet wird.
9. Verfahren zum Verbinden von Materialien, gekennzeichnet durch Erwärmen eines festen strahlenempfindlichen Gemisches enthaltend ein oder mehrere klebrige Polymere mit niedrigem Molekulargewicht und einer Williams-Plastizitätszahl von bis zu etwa 1,5, welches in der Lage ist, einen druckempfindlichen Klebstoff nach Bestrahlung zu bilden, auf eine Temperatur genügend oberhalb des Schmelzpunktes, um das Gemisch als Schmelze aufrecht zu erhalten, Aufbringen des Schmelzgemisches auf eine Unterlage und Andrücken eines zweiten Substrates an das Schmelzgemisch zur Bildung einer Einheit aus Unterlage, Klebstoff und Substrat und Aussetzen der Einheit einer ionisierenden Strahlung.

209853/0952